

Partial Translation of JP2-148595, A

...omitted...

5 [Embodiments]

Embodiments of the present invention will now be explained with reference to the drawings.

Fig.1 is a cross-sectional view of a thin film EL device showing one embodiment of the present invention, 10 in which a transparent electrode 2, a first insulator layer 3, a $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y):\text{Eu}$ light emitting layer 4 according to the present invention, a second insulator layer 5, and an upper electrode 6 are sequentially formed on a transparent glass substrate 1.

15 Hereinafter, the manufacturing method of the thin film EL devices will be explained in summary. First, the transparent electrodes 2 and the first insulator layers 3 composed of Al_2O_3 with a thickness of 2500 Å are formed on the glass substrates 1, for example by vacuum vapor deposition or sputtering. Secondly, the $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y):\text{Eu}$ light emitting layers 4 are formed to have a thickness of 10000 Å on these substrates in a manner described below, at substrate temperature of 500 °C, through the use of pellets including Eu with the mixture 20 ratios of the evaporation sources of MgS, CaS and CaSe

varied by electron-beam heating vapor deposition. Furthermore, on these light emitting layers 4, the second insulator layers 5 are formed to have a thickness of 30000 Å without breaking this vacuum condition. Finally, the 5 upper Al electrodes 6 are formed on these second insulator layers 5 to prepare the EL devices.

Here, thin film EL devices comprising the light emitting layers, principally composed of $(Ca_{0.7}Mg_{0.3})(S_{1-y}Se_y)$ and doped with 0.1 molar % Eu with 10 their Se concentration varied as shown in Table 1, were prepared. Table 1 shows the luminous color and Fig.5 shows the luminous efficiency of each device.

Table 1

15

device name	A	B	C	D	E
Se concentration	0	0.05	0.30	0.60	1.00
luminance color	deep red	~	reddish orange	~	yellowish orange

As shown in Table 1, as the principal component of the light emitting layer is mix-crystallized to increase Se concentration, the luminous peak-wavelength is 20 shifted to the short wavelength side to vary the color tone. Furthermore, as shown in Fig.5, the luminous

efficiency is increased as Se concentration is increased. With this Mg concentration, when Se molar concentration ratio is not less than 0.60, the color purity of the red light emitting device was inferior than that normally 5 used in the color CRT. Moreover, when not more than 0.05, the devices were little improved in efficiencies. Device C comprising $(Ca_{0.70}Mg_{0.30})(S_{0.70}Se_{0.30})$:Eu containing Se 0.30 by molar concentration as a light emitting layer possessed a satisfactory color purity as a color device, 10 and was also improved in efficiency about three times more than the device A.

Furthermore, similarly to the above, thin film EL devices comprising the light emitting layers, composed of $(Ca_{1-x}Mg_x)(S_{0.70}Se_{0.30})$ and doped with 0.1 mol% Eu with 15 their mixture ratios of the evaporation source MgS adjusted so that Mg concentration would be set as shown in Table 2, were prepared. Table 2 shows the luminous color of each device, and Fig.6 shows the luminous efficiency of each device.

20 Table 2

device name	F	G	H	I	J
Mg concentration ratio	0	0.25	0.50	0.75	1.00
luminance color	reddish orange	~	reddish orange	yellowish orange	yellow

As shown in Fig.6, as Mg concentration of the principal component of the light emitting layer is increased, the luminous efficiency is improved. However, 5 with this Se concentration, when Mg concentration is exceeding 0.7, the color purity of the red light emitting device was inferior than that normally used in the color CRT. The improvements in efficiencies of Devices I, J as shown in Fig.6 result in great visual effects. Device 10 H containing Mg 0.50 by molar concentration was improved in efficiency 1.5 times more than the Device F containing no Mg.

Thus, EL devices comprising light emitting layers of $(Ca_{1-x}Mg_x)(S_{1-y}Se_y)$ doped with Eu can provide further 15 increased luminance and efficiency compared with those conventionally comprising CaS as a principal component, while maintaining the color purity as red light emitting devices. Accordingly, they can provide superior luminous characteristics than conventional devices on 20 the whole.

Subsequently, this formation technique of light emitting layers will be explained in detail, through the example of the thin film EL devices comprising light emitting layers, which were simultaneously provided with 25 Se during formation of the $(Ca_{0.70}Mg_{0.30})(S_{0.70}Se_{0.30})$ thin

films doped with 0.1 mol% Eu.

The manufacturing steps of the thin film EL device having a structure shown in Fig.1 have been described above, while the formation of the light emitting layer 5 was conducted as follows. That is, the light emitting layer was formed by adjusting the mixture ratio of the evaporation source pellets of MgS, CaS, and CaSe so that Se concentration of the formed thin film would be 0.30, and by using a film formation apparatus enabling the 10 manufacturing steps according to the present invention.

First, above pellet 11 was heated source as one evaporation by electron-beam heating vapor deposition to evaporate, while Se 12 was resistance-heated as another evaporation source at various supply speeds to 15 evaporate, so that the film with a thickness of 10000 Å was formed on the substrate 8 heated to 500°C by the substrate heating heater 9. At this time, variation in the amount of supplied Se was set to not more than $\pm 5\%$, and the vacuum level during film formation was set to 20 not more than 1×10^{-5} Torr. Table. 3 shows the relative amounts of supplied Se to the amounts of supplied thin film raw material in the devices prepared, and the device names.

Table 3

device name	K	L	M	N	P
amount of supplied Se	0	1.0	2.0	3.0	4.0

A full-width at half maximum $\Delta 2\theta$ of NaCl structure (200) peak in each of Devices K-P was measured by X-ray diffraction, and consequently $\Delta 2\theta$ was monotonically decreased as the amount of supplied Se was increased, as shown in Fig.7, and effects in improving the crystallinity were recognized. In Devices N and P, the full-width at half maximum $\Delta 2\theta$ was decreased to 2/5, compared with the case where no Se was supplied (Device K). In addition, their luminous efficiencies were also improved as the amounts of supplied Se were increased, and in Device P its luminous efficiency was improved 1.5 times more than the case where no Se was supplied (Device K). For comparison, S was simultaneously supplied to the devices, and consequently it was difficult to control the amounts of Se to be supplied near the vacuum level of 10^{-5} Torr during film formation, and that the deteriorations of repeatability of film formation and atmospheric vacuum level, in addition to the corrosion of Cu components of the formation apparatus and the abrupt

deterioration of the pump oil occurred. No such significant problems occurred when Se was simultaneously provided.

5

...omitted...

13

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-148595

(43)Date of publication of application : 07.06.1990

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/88
H05B 33/10

(21)Application number : 63-300725

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 30.11.1988

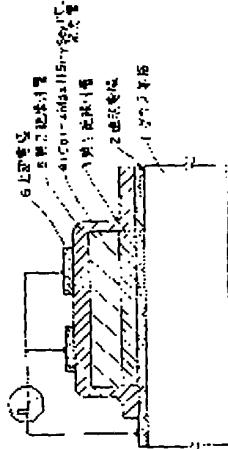
(72)Inventor : YOSHIOKA TOSHIHIRO
NUNOMURA KEIJI

(54) THIN FILM EL DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thin film EL device of high luminous efficacy with a tone as a red luminous device kept by providing a thin film fluorescent material as a luminous layer, for which Eu is activated in a matrix that is composed of $(Ca_{1-x}Mgx)(S1-ySe_y)$ mixed crystal.

CONSTITUTION: On a transparent glass substrate 1, a transparent electrode 2, a first insulating layer 3, $(Ca_{1-x}Mgx)(S1-ySe_y)$; Eu luminous layer 4, a second insulating layer 5, and an upper electrode 6 are formed in turn. When a matrix for the luminous layer 4 is a mixed crystal of CaS and CaSe, a luminous spectrum from Eu is shifted to the side of a short wave length, and luminescence in a range of high spectral luminous efficacy can be obtained with practical color purity as a red luminous device maintained. When a matrix is a mixed crystal of MgS and CaS, higher luminous efficacy can be obtained with larger Mg concentration, and luminous efficacy can be improved with color purity of red luminescence maintained, in a proper range of Mg concentration. Pseudobinary mixed crystal with a proper concentration range of these composition elements materialize a high efficiency red luminous device that can be used for a color EL device.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 平2-148595

⑫ Int. Cl. 5

H 05 B 33/14
C 09 K 11/88
H 05 B 33/10

識別記号

CPA

序内整理番号

6649-3K
7043-4H
6649-3K

⑬ 公開 平成2年(1990)6月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 薄膜EL素子およびその製造方法

⑮ 特願 昭63-300725

⑯ 出願 昭63(1988)11月30日

⑰ 発明者 吉岡 俊博 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
⑱ 発明者 布村 恵史 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
⑲ 出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号
⑳ 代理人 弁理士 館野 千恵子

明細書

1. 発明の名称

薄膜EL素子およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) $(Ca_{1-x}Mg_x)(S_{1-y}Se_y)$ 混晶からなる母体にEuを付活した薄膜蛍光体を発光層としてなることを特徴とする薄膜EL素子。
(2) $(Ca_{1-x}Mg_x)(S_{1-y}Se_y)$ 混晶からなる母体にEuを付活した薄膜蛍光体を発光層とする薄膜EL素子の製造方法であって、Euを含むCaまたはMgの硫化物またはセレン化物で形成された混合物または混晶からなり、Eu, Mg, Ca, SおよびSeのすべてを構成元素として含む蒸着源と、Seからなる蒸着源とから同時に基板上に蒸発物質を供給することにより発光層の形成を行うことを特徴とする薄膜EL素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、表示デバイスなどに用いられる薄膜EL素子およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、良好な発光特性を有する発光層材料を用いた赤色発光薄膜EL素子およびその発光層薄膜形成工程を特徴とする薄膜EL素子の製造方法に関するものである。

[従来の技術]

薄膜EL素子の発光層材料としては、Mnや希土類元素で付活されたZnSが主に用いられており、赤色発光材料としてはZnS:Smがある。近年、新しい赤色発光材料としてCaS:Euなどアルカリ土類硫化物を母体とし、Euで付活された発光層材料が検討されている。

アルカリ土類硫化物を母体とする発光層を有する薄膜EL素子の構造は、例えば第3図に示すようにガラス基板1上に透明電極2、第1絶縁体層3、アルカリ土類硫化物を母体とする発光層7、第2絶縁体層5、上部電極6が順次形成されている。このアルカリ土類硫化物を母体とした発光層薄膜の成膜方法としては、第4図(a)に示すよう

に、発光中心不純物を含むアルカリ土類硫化物からなる原料ペレット11を電子ビームガン10により電子ビーム加熱し、基板加熱ヒータ9により加熱された基板8上に成膜する真空蒸着法や、発光中心不純物を含むアルカリ土類硫化物をターゲットとして用いたスパッタ法によって成膜されている。さらに真空蒸着法においては、第4図(b)に示すように、硫黄(S)蒸気雰囲気15中で蒸着する方法が検討されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記した発光層材料のうち、ZnS:Smを発光層として有する赤色発光薄膜EL素子は、カラーエル素子として色純度が十分でなく、発光効率も低い。

一方、アルカリ土類硫化物を母体とするもの、例えばEuで付活されたアルカリ土類硫化物(CaS:Eu)は色純度の高い発光色を示すが、発光輝度および発光効率が実用レベルに比べて不十分である。

赤色発光を示すEuで付活されたCaSなどア

ルカリ土類硫化物からなる発光層を成膜する際、アルカリ土類硫化物を蒸着源にして真空蒸着すると、形成膜にS抜けによる化学量論比組成のずれや、それに起因する結晶性の著しい低下が発生する。また、Sの雰囲気中でアルカリ土類硫化物を真空蒸着すると、上記形成膜質の低下をある程度防止することができるものの、膜質の低下を防止するにはSの分圧によって蒸着中の真空中度を $10^{-4} \sim 10^{-2}$ Torrとしなければならず、成膜装置の維持も含めて真空蒸着法としてのアルカリ土類硫化物の成膜技術として本質的解決には至っていない。

本発明の目的は、第1に良好な赤色発光を示し、輝度・効率の高い発光層材料を用いた薄膜EL素子を提供すること、第2に高品位の発光層薄膜を容易に形成することができる、上記赤色発光を示す発光層を有する薄膜EL素子の製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、 $(Ca_{1-x}Mg_x)(S_{1-y}Se_y)$

混晶からなる母体にEuを付活した薄膜発光体を発光層としてなることを特徴とする薄膜EL素子であり、またその製造方法は、Euを含むCaまたはMgの硫化物またはセレン化物で形成された混合物または混晶からなり、Eu, Mg, Ca, SおよびSeのすべてを構成元素として含む蒸着源と、Seからなる蒸着源とから同時に基板上に蒸発物質を供給することにより発光層の形成を行うことを特徴とする。

本発明において、発光層母体のMg濃度の値xは、 $0 < x \leq 0.7$ の範囲であることが好ましい。Mg濃度の値xが0.7より大きくなると、赤色発光素子としての色純度が劣るようになる。

また、発光層母体のSe濃度の値yは、 $0.05 \leq y \leq 0.65$ の範囲であることが好ましい。Se濃度の値yが0.65より大きくなると、赤色発光素子としての色純度が劣るようになり、0.05より小さくすると発光効率の改善効果が小さい。さらに、母体にMgを含まない場合には発光効率が悪くなる。

〔作用〕

CaS:Euの発光はピーク波長約650nmのはば対称なスペクトルを示す。この発光は色純度が非常に高い深い赤色である反面、視感度が小さいため原理的に高効率化に限界がある。母体をCaSとCaSeの混晶とするとEuからの発光スペクトルが短波長側に移動し、赤色発光素子としての実用的な色純度を保持したまま視感度の高い領域での発光を得ることができる。

また、母体がMgSとCaSの混晶の場合、Mg濃度が高い方が高い発光効率を得ることができ、適当なMg濃度の範囲では赤色発光の色純度を保ったまま発光効率の向上が可能である。このように、これらの構成元素が適当な濃度範囲にある隣二元混晶はカラーEL素子に用いることができる高効率赤色発光素子を実現することができる。

Euを含むCa, Mgなどの硫化物またはこれらの硫化物とセレン化物の混合物、あるいは硫化物とセレン化物の混晶からなる蒸着源を加熱し真

空蒸着する際、薄膜成長面では、基板に到達する化学量論比の蒸気成分より過剰のSeが供給されると、形成薄膜からのSまたはSe抜けが減少し、蒸着雰囲気からの酸素の取り込みによる薄膜中の酸化物の量も低下するため、形成薄膜の結晶性が良好になり、ひいてはこの薄膜を発光層とするEL素子の発光特性が良好となる。

また、SeはSより蒸気圧が低いため、基板への付着率が高く、より少量で上記効果があり、さらにSの雰囲気蒸着法ではS源の室温～200℃の間での微妙な温度コントロールが要求されるのに對し、Seの同時供給ではSe源の温度コントロールによる供給量の制御が容易である。よって通常の蒸着法の真空度を保持したまま、Seの薄膜成長面への供給量の変動の少ない過剰供給を行うことが可能である。

このため、薄膜の結晶性やEL素子の特性が良好となり、また成膜装置の汚染が成膜や成膜装置の材質に及ぼす影響が少なくなり、成膜装置の維持も容易になる。

この第2絶縁体層5の上に上部Al電極6を成膜してEL素子を作製する。

いま、薄膜EL素子の発光層を、(Ca_{0.7}Mg_{0.3})(S_{1-y}Se_y)を母体とし、0.1モル%のEuで付活されたものとし、Se濃度(y)を表-1に示す如く変化させて発光層を形成した時の各素子の発光色を表-1に、発光効率を第5図に示す。

表-1

素子名	A	B	C	D	E
Se濃度	0	0.05	0.30	0.60	1.00
発光色	深赤	～	赤橙	～	黄橙

表-1からわかるように、発光層母体が混晶化しSe濃度が増加するにしたがって、発光ピーク波長が短波長側に移動し、色調が変化している。また、第5図からわかるように、発光効率がSe濃度の増加とともに大きくなっている。このMg濃度の時、Seのモル濃度が0.60以上では、赤

[実施例]

次に、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

第1図は本発明の一実施例を示す薄膜EL素子の断面図で、透明なガラス基板1上に、透明電極2、第1絶縁体層3、本発明に係る(Ca_{1-x}Mg_x)(S_{1-y}Se_y)：Eu発光層4、第2絶縁体層5、上部電極6が順次形成されている。

以下に、その薄膜EL素子の製造方法の概略を説明すると、まず真空蒸着法またはスパッタ法などによりガラス基板1上に透明電極2および2500ÅのAl₂O₃からなる第1絶縁体層3を成膜する。次に、この基板上に後記する如き方法により、蒸発源のMgS、CaSとCaSeの混合比を変化させたEuを含むペレットを用い、500℃の基板温度で、電子ビーム加熱蒸着法で(Ca_{1-x}Mg_x)(S_{1-y}Se_y)：Eu発光層4を10000Å形成する。さらに、この真空状態を破らずにこれらの発光層4の上に、Al₂O₃の第2絶縁体層5を30000Å形成する。最後に、

色発光素子としての色純度が通常のカラーCRTに用いられるものより劣っていた。また、0.05以下では発光効率の改善効果が小さかった。Seがモル濃度で0.30含まれる(Ca_{0.70}Mg_{0.30})(S_{0.70}Se_{0.30})：Euを発光層として有する素子Cはカラー素子としての良好な色純度を有し、また素子Aに比べ約3倍の効率改善がなされた。

また、上記と同様に、0.1モル%のEuで付活された(Ca_{1-x}Mg_x)(S_{0.70}Se_{0.30})を発光層として有する薄膜EL素子を、表-2に示すようなMg濃度になるように蒸発源のMgSの混合比を調整し作製した時の各素子の発光色を表-2に、発光効率を第6図に示す。

表-2

素子名	F	G	H	I	J
Mg濃度	0	0.25	0.50	0.75	1.00
発光色	赤橙	～	赤橙	黄橙	黄

第6図からわかるように、発光層母体のMg濃

度が増加するにつれて発光効率が向上している。しかし、このSe濃度の時、Mg濃度が0.7を超えると、赤色発光素子としての色純度が通常のカラーCRTに用いられるものより劣っていた。第6図にみられるJ、J素子での効率向上は、視感度の効果が大きい。Mgがモル濃度で0.50含まれる素子Hは、Mgを含まない素子Fに比べ約1.5倍の効率改善がなされた。

このように、本発明によるEUで付活された $(Ca_{1-x}Mg_x)(S_{1-y}Se_y)$ を発光層とするEL素子は赤色発光素子としての色純度を保持したまま、輝度・効率を、従来のCaSを母体とするものよりも改善することができ、総合的にみて従来素子より発光特性の優れたものを得ることができた。

次に、0.1モル%のEUで付活した $(Ca_{0.70}Mg_{0.30})(S_{0.70}Se_{0.30})$ 薄膜成膜時にSeを同時供給した発光層を有する薄膜EL素子を例にして、この発光層形成技術の詳細を説明する。

第1図に示す構造を有する薄膜EL素子の製造

K～P各素子のX線回折によるNaCl構造(200)ピークの半値幅 $\Delta 2\theta$ を測定したところ、第7図に示すように、供給Seの量が増加するにしたがって $\Delta 2\theta$ は単調に減少し、結晶性の改善効果が認められた。素子NおよびPではSeの供給の無い場合(素子K)に比べ、半値幅 $\Delta 2\theta$ が2/5に減少した。また、発光効率も供給Seの量が増加するにつれて増加し、Seの供給が無い場合(素子K)に比べ、素子Pで約1.5倍に改善された。比較のためにSの同時供給を行ったところ、成膜真空度 10^{-5} Torr付近で供給量を制御することは困難であり、成膜の再現性や雰囲気真空度の劣化、さらには成膜装置のCu部品の腐食、ポンプオイルの急激な劣化という問題が発生した。Seの同時供給ではこのような顕著な問題は発生しなかった。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明によれば、EUで付活された発光層材料として、 $(Ca_{1-x}Mg_x)(S_{1-y}Se_y)$ ：EUを用いることにより、赤

工程は前記の通りであるが、このうち、発光層の形成については以下のような手順で形成した。即ち、形成された薄膜のSe濃度が0.30となるように蒸発源ベレットのMgS、CaSとCaSe混合比を調整し、第2図に示すような本発明による製造工視可能な成膜装置を用いて行った。

まず、一方の蒸着源として上記ベレット11を電子ビームガン10により加熱して蒸発させ、別蒸着源としてSe12を種々の供給速度で抵抗加熱により同時に蒸発させて、基板加熱ヒータ9により500℃に加熱された基板8上に10000Åの膜厚で形成した。この時、Seの供給量の変動は±5%以下とし、成膜時の真空度は 1×10^{-5} Torr以下とした。作製した素子について、薄膜原料供給量に対するSeの相対的供給量と素子名を表-3に示す。

表-3

素子名	K	L	M	N	P
Se供給量	0	1.0	2.0	3.0	4.0

色発光素子としての色調を保ったまま高い発光効率を有する薄膜EL素子を得ることができる。さらに、上記発光層の形成時にSeを同時供給することにより、発光層薄膜の結晶性が改善され、ひいては薄膜EL素子の発光特性を改善することができる。また、この方法を用いることにより成膜条件を再現性・制御性よく実現でき、しかも成膜装置の急激な劣化なしに高輝度赤色薄膜EL素子を製造できる。

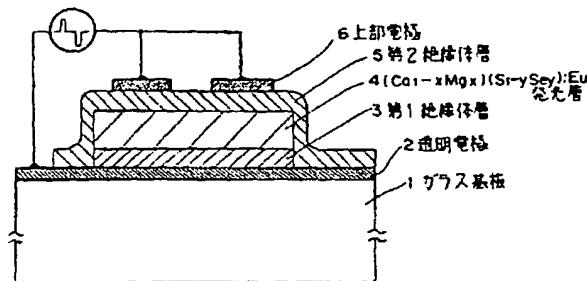
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の薄膜EL素子の断面図、第2図は本発明の薄膜EL素子の製造方法に用いられる成膜装置の一例の概略構成図、第3図は従来の薄膜EL素子の断面図、第4図は従来の薄膜EL素子の製造方法に用いられる成膜装置の概略構成図、第5図はEUで付活した本発明の混晶母体におけるSe濃度と発光効率との関係を示す特性図、第6図は本発明の混晶母体におけるMg濃度と発光効率との関係を示す特性図、第7図は発光層形成時のSe供給量と $\Delta 2\theta$ (200)と

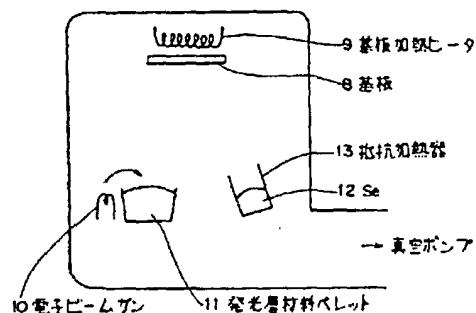
の関係を示す特性図である。

1…ガラス基板	2…透明電極
3…第1絶縁体層	
4…(Ca _{1-x} Mg _x)(Sr _y Se _y)	
: Eu発光層	
5…第2絶縁体層	6…上部電極
7…アルカリ土類硫化物発光層	
8…基板	9…基板加熱ヒータ
10…電子ビームガン	
11…発光層材料ペレット	
12…Se	13…抵抗加熱器
15…S霧団氣	

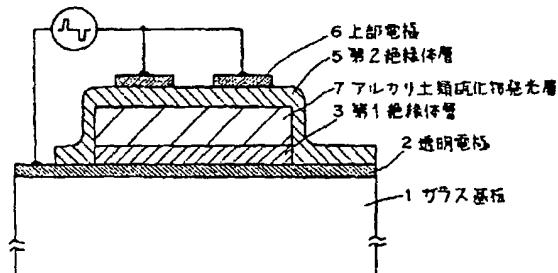
代理人弁理士 鶴野千恵子



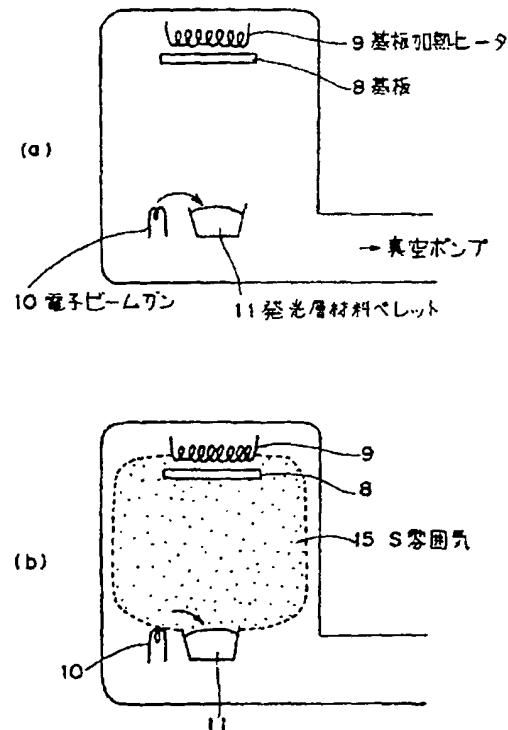
第1図



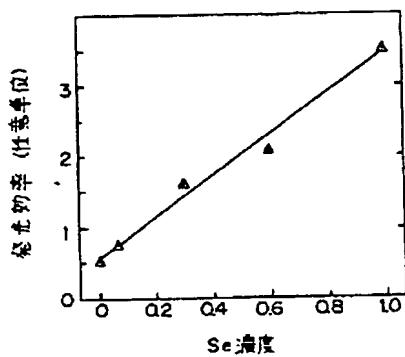
第2図



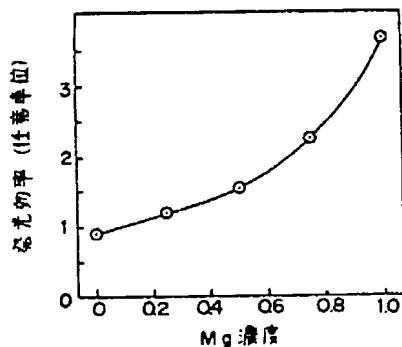
第3図



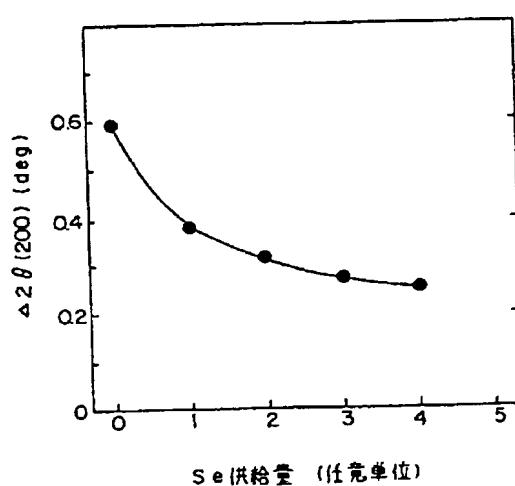
第4図



第5図



第6図



第7図